



**APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q77366

Koichi KAWAMURA, et al.

Appln. No.: 10/663,845

Group Art Unit: 1772

Confirmation No.: 2854

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: September 17, 2003

For: FUNCTIONAL SURFACE MEMBER

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

*for John Callahan Reg. No. 32,607*  
Mark Boland  
Registration No. 32,197

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-277339

Date: January 14, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年   9 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 7 7 3 3 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 7 7 3 3 9 ]

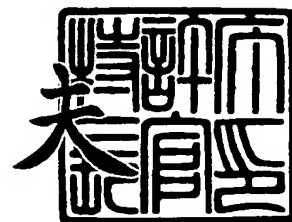
出 願 人                      富 士 写 真 フ イ ル ム 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42762

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 8/00  
B01J 19/00  
B41J 47/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 表面機能性部材  
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖と結合した表面を有する支持体上に、該極性基と結合しうる微粒子の吸着層を設けた表面機能性部材。

【請求項 2】

極性基と結合しうる微粒子が金属微粒子である請求項 1 に記載の表面機能性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面機能性部材に関し、特に粗面化部材、導電性部材、遮光部材など、各種機能性微粒子を吸着してなる機能性の表面層を有する表面機能性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、任意の基材に機能性の微粒子を吸着させて各種の機能を有する表面層を形成した部材が種々提案されている。微粒子吸着表面層を有する部材としては、例えば、金属製の微細な粒子により凹凸を形成した反射防止部材、導電性の微粒子を吸着させた導電性部材、抗菌性の金属（酸化物）微粒子を吸着させた防汚・抗菌性部材、微粒子の積層構造を利用して気体の透過性を低下させるガスバリアフィルム、紫外線、赤外線、或いは可視光を遮断する微粒子材料を用いた遮光性部材などが挙げられる。

【0003】

その代表的なものとして、所定の微細な凹凸を有する粗面化部材は、界面における屈折率を制御し、光の反射を防止しうる材料として有用である。

近年、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、カソードレイチューブディスプレイ（CRT）、エレクトロルミネッセンス（EL）

ランプなどに代表される画像表示体（ディスプレイ）が、テレビ、コンピューターや近年普及してきた各種モバイル装置など、様々な分野で広く用いられるようになってきており、目覚ましい発展を遂げている。ディスプレイは使用される各種装置の機能向上に伴い、高画質化、低消費電力化などの要求が高まっている。高画質化としては、映像の画素密度の向上、鮮やかな色調の実現などとともに、ディスプレイ表面への照明などの光の映り込みを防止する反射防止能も重要な要素となっている。

#### 【0004】

特に、近年普及が著しい携帯端末用ディスプレイは当然屋外での使用も想定され、従来にも増して、太陽光や蛍光等の外部光のディスプレイへの映り込みを防止する、高い反射防止能に対する要求も高まっている。

また、軽量、コンパクト、汎用性等の特徴を有するLCDが広く使用されている。これらのモバイル装置（携帯端末）にはタッチパネル式の入力、即ち、ディスプレイ表面の所定領域をプラスチックのペンや指で直接触れて操作する方式が広く使用され、ディスプレイ表面は画質、反射防止能のみならず、耐磨耗性等の耐久性、汚れ防止性などの特性も重要になってきている。

#### 【0005】

反射防止に関しては、従来、光の入射面を粗面化し、光を散乱もしくは拡散させる手法が一般的に行われている。粗面化処理としては、基材表面をサンドブラスト法、エンボス法等により直接粗面化する方法や基材表面にフィラーを含有させた塗布液を塗布、乾燥して粗面化層を設ける方法などが用いられている。

なかでも、基材表面にフィラーを含有させた粗面化層を設ける方法が、粗面化面の凹凸の大きさの制御性、製造容易である点から、現在、汎用されている。

#### 【0006】

例えば、特許文献1（特開平6-18706号公報）には、耐熱性に乏しい高透明なプラスチックフィルムに適合する目的で、UV硬化型樹脂と樹脂ビーズを構成要素とする粗面化層が提案されている。

また、さらに、耐磨耗性に優れたシリカ等の無機顔料を樹脂ビーズの代わりに使用する提案もなされているが、かかる無機顔料は分散性に問題があり、均一な

粗面化層が形成しがたいという問題もでてくる。そこで、例えば、特許文献2（特開平11-287902号公報）には、シリカと分散性の良好な樹脂フィラーからなる2種類の顔料を用いた粗面化層も提案されている。

#### 【0007】

しかしながら、これらの方法はいずれも、凹凸を形成するためのフィラーをバインダーで基材上に塗布して形成する方法であり、バインダーの影響でフィラーの凹凸が緩和され、設計値どおりの反射防止能が得難いという問題をはらんでおり、また、フィラーの凹凸効果を向上させるためにバインダーを希釈したり使用量を低下させると膜強度が低下し、耐久性に問題がでてくる虞がある。

#### 【0008】

反射防止層を形成する他の方法としては、屈折率の高い材料と低い材料を交互に積層し、多層化する方法が知られている。多層構造を形成する方法としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ に代表される低屈折率材料と、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の高屈折率材料を交互に蒸着等により成膜する気相法や、金属アルコキシドの加水分解、縮重合を利用したゾルゲル法等が挙げられる。

#### 【0009】

これらの多層構造の反射防止層を形成する方法は、蒸着等の気相法による場合には、加工装置が高価であり、また、大きな面積のものは製造し難い、ゾルゲル法による場合は、塗布、焼成を繰り返すこと等の理由から製造コストが高価であるうえ、得られる反射防止層が紫や緑系統の色を呈しているため、汚れが目立つなどの問題があった。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特開平6-18706号公報

##### 【特許文献2】

特開平11-287902号公報

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような先行技術の欠点を考慮した本発明の目的は、表面に機能性微粒子

が単層、或いは積層状態で強固に吸着してなる、耐久性に優れた微粒子吸着層を有し、吸着された機能性微粒子の効果が持続する表面機能性部材を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記特性を有し、且つ、多層構造の微粒子吸着層を容易に形成し得る表面機能性部材を提供することにある。

### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を、非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖と結合した表面を有する支持体上に、該極性基と結合しうる微粒子（特に金属微粒子）の吸着層を設けることで解決したものである。

本発明の作用は明確ではないが、本発明においては支持体上に極性基が導入され、その表面上に該極性基と何らかの相互作用を形成し結合し得る物性を有する、金属酸化物などの金属機能性微粒子が高密度で均一に充填された層を形成し、結果として、バインダーを用いることなく微粒子による表面層が形成され、該表面は微粒子の形状、或いはそれが有する機能をそのまま反映した微粒子吸着層が設けられ、例えば、均一な凹凸形状を呈する粗面化層や、導電性微粒子による導電層などの機能性の表面層が形成され、この表面層が優れた機能を発現し得る。また、表面にある極性基とそれと吸着し得る微粒子間が極性相互作用により強固に吸着しているため、耐摩耗性が増大し、微粒子吸着層の高い耐久性が発現したものと推定される。

### 【0013】

このような構造の微粒子吸着層の存在は、外観的には、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて表面を観察し、或いは、その断面を走査型電子顕微鏡で観察し、表面の緻密な凹凸形状、或いは、微粒子の積層状態が形成されていることなどによりその構造を確認することができる。また、機能性の微粒子の発現する物性を測定することで、微粒子からなる機能性層の存在を確認することもできる。

### 【0014】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。



本発明の表面機能性部材は、支持体の少なくとも片面に非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖が存在する。そのような極性基を有する表面は、一般的に表面グラフト法により作成されたものであることが好ましい。また、反射防止フィルムや赤外線吸収フィルムなどの光透過型部材を得ようとする場合には、この支持体の基材として透明基材を用いることが好ましい。

#### 【0015】

〔極性基を表面に導入した基材〕

表面グラフト法により作成された、非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖と結合した表面とは、基材を構成する表面上に光、電子線、熱などの従来公知の方法にて非イオン性極性基を側鎖に有するモノマーをグラフトし、或いは、非イオン性極性基を側鎖に有するマクロマー、ポリマーなどが支持体表面に結合し、極性基を有する表面を形成した状態を指す。また、極性基としては、ヘテロ原子を有する非イオン性極性基が好ましく、具体的にはヘテロ原子としては窒素、硫黄、酸素などの原子が好ましく、またこれらのヘテロ原子を有する非イオン性極性基としては、例えばピリジン基、キノリン基、チオフェン基、ベンゾチオフェン基など窒素原子、硫黄原子を含むヘテロ芳香族基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基、エチレンオキシ基、チオエチレンオキシ基などの酸素原子、もしくは硫黄原子を含むエーテル基、チオエーテル基、またブチロラクトンなどのラクトン基、ピロリドンなどのラクタム基などが挙げられる。

#### 【0016】

フィルム基材などの支持体上に非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖を導入する方法としては、具体的には、例えば、「日本ゴム協会誌」，1992年，第65巻，p. 604、杉井新治著，「マクロモノマーによる表面改質と接着」の記載を参考にすることができる。その他、以下に述べる表面グラフト重合法と呼ばれる方法を適用することもできる。

#### 【0017】

表面グラフト重合法とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって開始する別の単量体を重合し、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活

性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。

本発明を実現するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、高分子学会編、「新高分子実験学 10」、共立出版（株）、1994年、p. 135には、表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、竹内監修、「吸着技術便覧」、NTS（株）、1999年2月、p. 203, 695には、 $\gamma$ 線、電子線等の放射線照射グラフト重合法が記載されている。

#### 【0018】

光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。

表面グラフトポリマーを有する表面を作成するための手段としてはこれらの他、高分子化合物鎖の末端にトリアルコキシシリル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基などの反応性官能基を付与し、これと基材表面官能基とのカップリング反応により形成することもできる。また最近、表面グラフト重合法として原子移動ラジカル重合を利用することが可能であり、この方法を用いることで高密度のグラフトポリマー表面に結合が作成可能であることが見出されてきている。この重合法はマチヤゼウスキラ (K.Matyjaszewski et al.)、「ポリマープレプリント (Polymer Preprints)」, 2000年, 第41巻, p. 411、ブルエニングら (M.L. Bruening et al.)、「J. Am. Chem. Soc.」, 2000年, 第122巻, p. 7616、及び「マクロモルキュールス (Macromolecules)」, 2002年, 第35巻, p. 1175を参考に実施することができる。

#### 【0019】

本発明の表面グラフトにおいて好適に用い得る窒素、硫黄、酸素などのヘテロ原子を有する非イオン性極性基モノマーとしてとくに有用なモノマーの具体例としては、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）クリレート、N-モルフォリノエチル（メタ）クリレ

ート、メトキシジエチレングリコール(メタ)クリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)クリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン(メタ)クリレート、メバロイックラクトン(メタ)クリレートなどを挙げることができる。

### 【0020】

ここで得られた表面機能性部材を粗面化部材として反射防止材料に使用する場合、高密度画素を備えた高解像度用の画像表示体、モバイルに用いられる小型で高解像度の画像表示体においては、形成する表面凹凸性状を制御するため表面平滑性の透明基材を用いることが好ましいが、マクロの反射防止能をより向上させるためには、表面積を増加させてより多くのイオン性基の導入を図る目的で、基材表面を予め粗面化することも可能である。

### 【0021】

基材を粗面化する方法としては基材の材質に適合する公知の方法を選択することができる。具体的には、例えば、基材が樹脂フィルムの場合には、グロー放電処理、スパッタリング、サンドブラスト研磨法、バフ研磨法、粒子付着法、粒子塗布法等が挙げられる。また、基材がアルミニウム板のような金属板の場合には、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法などが適用でき、機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、両者を組み合わせた方法も利用することができる。

〔極性基と相互作用を形成し結合しうる微粒子〕

#### 1. 微粒子

次に、前記極性基と結合しうる微粒子について説明する。用いられる金属微粒子は、機能性表面の目的に応じて適宜選択される。ここで言う金属とは、元素として遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムや珪素などの金属元素を含み、金属単体のみでなく金属酸化物等の金属化合物も含む。微粒子は極性的に吸着するため、微粒子により粒径や吸着量が制限され、粒径は一般的には0.1nmから1 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、1nmから300nmの

範囲であることがさらに好ましく、5 nmから100 nmの範囲であることが特に好ましい。

#### 【0022】

本発明においては、グラフト界面と相互作用により結合する粒子は、極性基の存在状態に応じて、規則正しくほぼ単層状態に配置されたり、長いグラフト鎖のそれぞれの極性基にナノスケールの金属微粒子が一つずつ吸着し、結果として多層状態に配列されたりする。

#### 【0023】

次に、本発明に用い得る機能性の金属微粒子について、表面機能性部材の目的に応じて説明する。

#### 【0024】

##### 1-1. 反射防止部材用金属微粒子

本発明の機能性部材を反射防止部材として用いる場合には、機能性微粒子として、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の金属微粒子を用いることが好ましい。このような微粒子を用いることで、画像表示体表面へ好適に用いられる、均一で優れた反射防止能を有し、画像コントラストを低下させることなく鮮明な画像を得ることができ、優れた耐久性を達成し得る反射防止材料に好適に用い得る粗面化部材を提供することができる。

#### 【0025】

金属酸化物微粒子としては、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状を有するものであれば使用することができる。

#### 【0026】

この用途においては、微粒子の粒径は、100 nmから300 nmの範囲であることが好ましく、100 nmから200 nmの範囲であることがさらに好ましい。本態様においては、グラフト界面とイオンの結合する粒子は規則正しくほぼ単層状態に配置される。本発明の粗面化部材を特に反射防止材料として用いる

場合には、反射を防止すべき波長 ( $\lambda$ ) に対して、 $\lambda/4$  となるように膜厚を制御することが効果の観点からは好ましく、微粒子の粒径は粗面化層の膜厚とほぼ同一になることを考慮すれば、粒径が 100 nm よりも小さくなると、粗面化層が薄くなりすぎて反射防止性が低下する傾向にあり、また、300 nm よりも大きくなると、拡散反射が大きく、白濁が著しくなるため、透明感が得がたく、且つ、グラフト界面と極性的に結合する接触面積が小さくなりすぎて、粗面化層の強度が低下する傾向がでてくる。

#### 【0027】

##### 1-2. 導電膜用微粒子

本発明の機能性部材を導電膜として用いる場合には、機能性微粒子として、導電性或いは半導体の金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び、金属化合物微粒子から選択される少なくとも 1 種の微粒子を用いることが好ましい。

#### 【0028】

導電性金属微粒子又は金属酸化物微粒子としては、比抵抗値が  $1000 \Omega \cdot \text{cm}$  以下の導電性金属化合物粉末であれば幅広く用いることができ、具体的には、例えば、銀 (Ag)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) などの単体とその合金の他、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ )、などを用いることができる。

#### 【0029】

また、半導体としての特性を有する金属酸化物、金属化合物微粒子を用いてもよく、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、さらには、 $\text{MgInO}$ 、 $\text{CaGaO}$  などのスピネル形化合物微粒子、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$  などの導電性窒化物微粒子、 $\text{LaB}$  などの導電性ホウ化物微粒子などが挙げら

れる。これらは単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

#### 【0030】

##### 1-3. 表面抗菌性材料用金属微粒子

本発明の機能性部材を抗菌性材料として用いる場合には、機能性微粒子として、抗菌作用、殺菌作用を有する金属微粒子を用いることが好ましい。

#### 【0031】

このような金属（化合物）微粒子を形成し得る材料としては、具体的には、例えば、銀（Ag）、銅（Cu）などの殺菌性を有する金属単体と、これらを1種以上含有するその合金、或いはこれらの金属酸化物が挙げられる。また、金属化合物半導体であって、蛍光灯や太陽光など紫外領域の波長を含む光の照射によって殺菌作用を発現する酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム等、及び、これらを白金、金、パラジウム、銀、銅、ニッケル、コバルト、ロジウム、ニオブ、スズなどで修飾した金属化合物などが挙げられる。

#### 【0032】

##### 1-4. 紫外線吸収部材用微粒子

本発明の機能性部材を紫外線吸収部材として用いる場合には、機能性微粒子として、例えば、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子を用いることが、紫外線A、B領域（光波長280～400nm）における高い遮蔽機能を有するため好ましい。本発明において、基材として高分子化合物を用い、これと複合化することにより紫外線遮蔽フィルム・シートとしての高い機能と加工性が発現され、種々の応用が期待される。また、金属酸化物の紫外線遮蔽効果を利用して高分子素材の耐光性を改良することも期待される。

#### 【0033】

##### 1-5. 光学材料用微粒子

光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などに用いる機能性微粒子としては、CdS、CdSe等の半導体又は金等の金属からなる微粒子が挙げられ、基材としてシリカガラス又はアルミナガ

ラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が高いことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。ここで用いられる微粒子としては、具体的には、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属又はその合金等が挙げられ、安定性の観点から、金、白金等のアルカリによって急激に溶解することのない物質等が好適に挙げられる。

#### 【0034】

また、非線形光学材料として好適な金属（化合物）の超微粒子としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、オスミウム（Os）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）などの単体と、これらを1種以上含有するその合金であって、10～1000オングストロームの平均粒子径を有する超微粒子が挙げられる。なお、この粒子径は1次粒子、2次粒子のいずれであってもよいが、可視光を散乱させないものが好ましい。なかでも、トルエン等の溶剤中に独立分散した粒径10nm以下の、Au、Pt、Pd、Rh、Agから選ばれた貴金属微粒子、あるいはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Y、W、Sn、Ge、In、Gaから選ばれた金属微粒子が好適に挙げられる。

#### 【0035】

これらの超微粒子を用いて、通常の方法、即ち、ゾルーゲル法、含浸法、スパッタ法、イオン注入法、あるいは溶融析出法などにより非線形光学材料を作成する場合、微粒子が非常に凝集しやすいため、複合物中の微粒子濃度を増加させることが困難となったり、生産性が低下する、などの問題が生じていた。特に、微粒子の濃度が低く、物理特性に微粒子の寄与する割合が小さいものは、用途が限定され、3次の非線形光学効果を利用した画像メモリ、光集積回路などには不向きであった。本発明の構成によれば、微粒子は基材表面のイオン性基に直接イオンの結合し、該イオン性基はグラフトにより高密度で存在するため、微粒子濃度を容易に増加させることができ、光学材料中において、このような非線形光学材料用途に特に好適であるといえる。

#### 【0036】

#### 1-6. ガスバリアフィルム用微粒子

本発明の表面機能性部材をガスバリアフィルムとして用いる場合には、機能性微粒子として、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化錫のような無機化合物、又はアルミニウム、錫、亜鉛のような金属から作られる超微粉末、即ち平均粒子径が100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子が好ましい。超微粉末は、前記の無機化合物や金属から選ばれる1種又は、2種以上の混合物の形態で用いることができる。超微粉末として酸化ケイ素のような絶縁性無機化合物を用いることによって、機能性部材全体に絶縁性を持たせることが可能になる。前記超微粉末は、特に超微粉末化が容易な酸化ケイ素が好ましい。

また、基材としては、ガスバリア性の高い有機樹脂フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリプロピレン、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコールなどを用いることが好ましい。

#### 【0037】

以上、本発明の表面機能性部材の応用例とその分野で好適に用いられる金属微粒子を具体例を挙げて説明したが、本発明はこれに制限されるものではなく、少なくとも片面に極性基を導入してなる基材と、該極性基等と結合しうる物性を有する金属微粒子の種類を選択し、それらを適宜組合せることで、機能性の微粒子が有する物性を生かした機能性の表面を有する部材を種々、構成することができる。

#### 【0038】

##### 〔極性基への微粒子の吸着〕

吸着の具体的な態様を挙げれば、例えば、極性基として、ピリジン基などの非イオン性モノマーを用いて支持体表面にポリビニルピリジンのグラフトポリマー鎖を導入し、その後、シリカ微粒子分散液にこの基材を所定時間浸漬し、その後、余分な分散液を溶媒により洗浄、除去することで、透明基材の表面にはシリカ微粒子が緻密に吸着してなる微粒子吸着層が形成される。

#### 【0039】

このようにして、支持体基材上に極性基を導入し、そこに前記微粒子を吸着さ



せて所望の機能を有する金属微粒子吸着層を設けることができる。金属微粒子吸着層の膜厚は目的により選択できるが、一般的には  $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲が好ましく、 $10\text{ nm} \sim 0.5\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲が更に好ましい。膜厚が薄すぎると耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合には透明性が低下する傾向にある。

#### 【0040】

(基材)

本発明において非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖が存在する表面を形成するのに使用される支持体の基材としては、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、光透過性を必要とする透明基材を選択する場合には、例えば、ガラス板、石英板、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。また、透明性を必要としない表面機能性部材の基材としては、上記のものに加えて、シリコン板、紙、プラスチックがラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等を挙げることができる。

#### 【0041】

これらは、用途及び吸着される微粒子との関係に応じて適宜選択されるが、加工性、透明性の観点からは、高分子樹脂からなる表面を有する基材が好ましく、具体的には、樹脂フィルム、表面に樹脂が被覆されているガラスなどの透明無機基材、表面層が樹脂層からなる複合材のいずれも好適である。

表面に樹脂が被覆されている基材としては、表面に樹脂フィルムが貼着された積層板、プライマー処理された基材、ハードコート処理された基材などが代表例として挙げられる。表面層が樹脂層からなる複合材としては、裏面に接着剤層が設けられた樹脂シール材、ガラスと樹脂との積層体である合わせガラスなどが代表例として挙げられる。

#### 【0042】

本発明の表面機能性部材は、基板上に導入された極性基に、シリカに代表される金属酸化物微粒子などの特定の機能を有する微粒子が静電的に高密度で均一に吸着した層が形成されており、バインダーを用いることなく、しかも、極性基に微粒子が単層状態或いは多層状態で吸着した表面層が形成されているため、該表面は微粒子の物性をそのまま反映した機能性表面となる。例えば、この微粒子として粗面化部材用の微粒子を用いた場合、微粒子の形状均一な凹凸性を有し、均一で緻密な凹凸を有する粗面化層が形成される。さらに、この粗面化部材を反射防止材料として用いた場合、高い反射防止能が達成されながらその層自体は薄層で、基材として透明基材を用いることで光透過性を妨げる懸念がなくなることから、反射型のみならず、透過型の画像表示体にも好適に使用できる。

#### 【0043】

上記機能性微粒子を適宜選択することで、機能性微粒子の特性を反映させることができる微粒子吸着層は、任意の基材表面に比較的簡易な処理で形成することが可能であり、さらには、優れた機能性を発現しうる微粒子吸着層の耐久性が良好であるため、先に述べたような多用な目的に好適に使用しうるという利点を有する。

#### 【0044】

用途に関してさらに例示すれば、金属微粒子の選択により、導電性の無機微粒子で機能性表面に電子・電気的機能を、フェライト粒子などの磁性体微粒子で磁気的機能を、特定の波長の光を吸収、反射、散乱するような微粒子で光学的機能を、というように種々の機能を機能性表面に発現させることができ、種々の工業製品、医薬品、触媒、バリスター（可変抵抗器）、塗料など幅広い分野で使用することができる。また、種々の微粒子構成材料が有するこれらの多種多様な機能に加え、基材として高分子材料を用いることにより、高分子材料が有する成形加工の容易性をも利用することができ、新規な材料の開発も期待される。

#### 【0045】

前記の広範囲の用途における具体例を述べれば、例えば、光学部品、サングラス、紫外線・可視光・赤外線などの光に対する、遮蔽フィルム、遮蔽ガラス、遮光窓、遮光容器、遮光プラスチックボトル等への適用、抗菌性フィルム、微生物

除菌フィルター、抗菌性プラスチック成形体、漁網、テレビ用部品、電話機用部品、OA機器用部品、電気掃除機用部品、扇風機用部品、エアコンディショナー用部品、冷蔵庫用部品、洗濯機用部品、加湿器用部品、食器乾燥機用部品などの各種のOA機器や家電製品、あるいは便座、洗面台用部品などのサニタリー用品、その他の建材、車両部品、日用品、玩具、雑貨などの幅広い用途が挙げられる。

#### 【0046】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

#### 【0047】

##### (実施例1)

表面グラフトポリマーを有する基材Aの作成

〔原子移動ラジカル重合法による表面ポリビニルピリジングラフトの作成〕

アルゴン気流下、十分洗浄したガラス基板を5-(Trichlorosilylpentyl)-2-bromo-2-methylpropionate (開始剤末端シランカップリング剤) の1%トルエン溶液に浸漬した。室温下で終夜浸漬したのち取り出し、トルエン、メタノールで洗浄することによりガラス基板上に開始剤末端シランカップリング剤が固定されたガラス基板を得た。なお、開始剤末端シランカップリング剤、5-(Trichlorosilylpentyl)-2-bromo-2-methylpropionate, は文献記載の方法にて合成した。(ホウカーら (C.J. Hawker et al.), 「マクロモルキュールス (Macromolecules)」, 1999年, 第32巻, p. 1424参照。)

#### 【0048】

次に、4-ビニルピリジン47.7g, 臭化第一銅0.646gおよびtris(2-dimethylaminoethyl)amine 1.0gをイソプロパノール100mlに溶解した溶液を調液し、アルゴン気流を15分間通し脱気した。その液に上記の開始剤末端シランカップリング剤が固定されたガラス基板を室温にて浸漬した。1時間浸漬の後取り出し、水、メタノールで洗浄、さらにメタノールを含ませた布(ベムコットン)で表面をこすり洗浄した。エリプソメトリー(J.A.Woollam社製 VB-

250) で膜厚を測定したところ 10 nm の膜厚でグラフトされていることが確かめられた。

#### 【0049】

〔該極性基と相互作用しうる金属酸化物微粒子〕

本実施例においては、金属酸化物微粒子として  $\text{TiO}_2$  粒子を使用した。

〔基材への粒子の吸着〕

$\text{TiO}_2$  分散液〔H40: 多木化学(株) 製〕5 g と水 5 g とからなる分散液中に、表面グラフトポリマーを有する基材 A を 20 分間浸漬した。その後、流水で表面を十分洗浄して余分な微粒子水分散液を除去し、表面に微粒子吸着による粗面化層を有する粗面化部材 B を得た。

#### 【0050】

粗面化部材 B の表面を透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-200CX) にて 10 万倍で観察したところ、微粒子に起因する緻密な凹凸形状が形成されていることが確認された。

#### 【0051】

〔反射防止能の評価〕

この粗面化部材表面に入射する光束  $\phi_i$  と反射する光束  $\phi_r$  との比 ( $\phi_r / \phi_i$ ) 即ち視感反射率 (%) を分光器を用いて測定したところ、粗面化部材 B は 0.2 % であり優れた反射防止能を有することが確認された。

〔耐磨耗性の評価〕

得られた粗面化部材 B を水で湿らせた布 (BEMCOT、旭化成工業社製) を用いて手で往復 30 回こすった。こすった後に、前記と同様にして透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-200CX) にて、その表面を 10 万倍で観察したところ、いずれの表面においても、こすり処理を行なう前と同様の微粒子に起因する緻密な凹凸形状が観察され、表面の緻密な凹凸形状がこすりにより損なわれなかったことが確認された。

#### 【0052】

(実施例 2)

本実施例においては、金属酸化物微粒子として  $\text{SiO}_2$  粒子を使用した。

## 〔基材への粒子の吸着〕

シクロヘキサン 90 g 中に平均粒径 200 nm のシリカ微粒子〔シーホスター P-20: 日本触媒 (株) 製〕 10 g を分散させた分散液中に、実施例 1 で作成した表面グラフトポリマーを有する基材 A を 20 分間浸漬した。その後、アセトン、流水で表面を十分洗浄して余分な微粒子分散液を除去し、表面に粗面化層を有する粗面化部材 C を得た。

## 【0053】

粗面化部材 C の表面を透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-200CX) にて 10 万倍で観察したところ、微粒子に起因する緻密な凹凸形状が形成されていることが確認された。

得られた粗面化部材 C に対して、実施例 1 と同様にして、反射防止能及び耐磨耗性の評価を行ったところ、視感反射率 0.2 % であり、こすり処理後の表面凹凸形状の変化も認められなかったことから、カチオン性の表面を有する本実施例においても、同様に高い反射防止能と表面の耐磨耗性が達成されていることがわかった。

## 【0054】

実施例の評価結果より、本発明の表面機能性部材は、吸着された微粒子の機能に応じた優れた性能が発現され、また、表面に形成された微粒子吸着層の耐久性が良好であることが確認され、本発明は実用に適する種々の機能性表面を有する材料として有用であることがわかった。

## 【0055】

## 【発明の効果】

本発明によれば、表面に機能性微粒子が強固に吸着してなる、耐久性に優れた微粒子吸着層を有し、且つ、このような微粒子吸着層を容易に形成することができ、吸着された微粒子の効果が持続する表面機能性部材を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に機能性微粒子が強固に吸着してなる、耐久性に優れた微粒子吸着層を有し、吸着された機能性微粒子の効果が持続する表面機能性部材を提供する。

【解決手段】 非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖と結合した表面を有する支持体上に、該極性基と結合しうる微粒子の吸着層を設けたことを特徴とする表面機能性部材。極性基としては、窒素、酸素、硫黄などのヘテロ原子を有する非イオン性極性基が好ましく、また、非イオン性極性基を側鎖に有するグラフトポリマー鎖は、支持体表面にグラフト重合により導入したものであることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 7 3 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社